

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-196750

(43)Date of publication of application : 01.08.1995

(51)Int.Cl.

C08F283/12
C09D151/08

(21)Application number : 05-355410

(71)Applicant : TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD

(22)Date of filing : 29.12.1993

(72)Inventor : NODA IPPEI
ISHIKAWA MASAMI
YAMAWAKI MASAJI

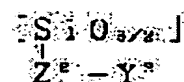
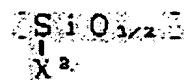
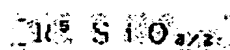
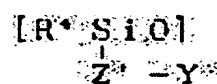
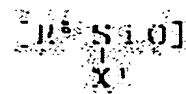
(54) COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating composition which contains specific siloxane units and crosslinking siloxane units at a specific ratio, gives a coating layer excellent in applicability, adhesion and smoothness on the surface of a carrier material and can form the coated layer giving high adhesion to printing ink and adhesives.

CONSTITUTION: This coating composition comprises linear siloxane units of the formula (R₁R₂SiO) and formula I, II [R₁ to R₄ each is a radically unpolymerizable hydrocarbon bearing C atoms directly bonding to Si atoms; X₁ is a radically unpolymerizable hydrocarbon bearing C atom directly bonding to Si atom and substituted with an organic group bearing epoxy group; Y₁ is a vinyl copolymer block prepared by graft copolymerization of glycidyl (meth)acrylate/ a 1-4C alkyl (meth)acrylate at a weight ratio of 1/99 to 99/1; Z₁ is divalent organic group connecting the vinyl copolymer block Y₁ to a Si atom] and crosslinking siloxane units of formulas III to VI (R₅ is R₁; X₂ is X₁; Y₂ is Y₁; Z₂ is Z₁)

at a molar ratio of 99/1 to 90/10 where the amount of formula I is 0.5 to 15mol% and y₁ of formula II and Y₂ of formula V are in 25 to 75wt.%, respectively.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3361593

[Date of registration] 18.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196750

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 283/12	MQV			
C 0 9 D 151/08	PGX			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-355410

(22) 出願日 平成5年(1993)12月29日

(71) 出願人 000210654

竹本油脂株式会社

愛知県蒲郡市港町2番5号

(72) 発明者 野田 一平

愛知県岡崎市土井町西善道36番地の3

(72) 発明者 石川 正己

愛知県幡豆郡吉良町大字吉田字宮前40番地
51

(72) 発明者 山脇 正路

愛知県豊川市国府町流霞129番地

(74) 代理人 弁理士 入山 宏正

(54) 【発明の名称】 塗布用組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、担体素材の表面に塗布性、密着性及び平滑性に優れた塗膜を形成でき、しかも印刷インクや接着剤等の密着性にも優れた塗膜を形成できる、塗布用組成物を提供するものである。

【構成】 本発明は、a) エポキシ基を有する有機基で置換された炭化水素基を有するシロキサン単位及びb) グリシジル(メタ)アクリレートと炭素数1~4のアルキル(メタ)アクリレートとを所定割合でグラフト共重合したビニル共重合体ブロックを有するシロキサン単位を、それぞれ所定割合で有する特定構造のポリシロキサン-ポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンから成ることを特徴としている。

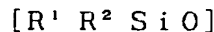
1

【特許請求の範囲】

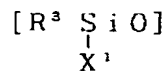
【請求項1】 下記の第1群から選ばれる1種又は2種以上の線状シロキサン単位と下記の第2群から選ばれる1種又は2種以上の架橋シロキサン単位とを主構成単位としており、該線状シロキサン単位／該架橋シロキサン単位＝99／1～90／10（モル比）の割合で有して、且つ全シロキサン単位中、式2で示されるシロキサン単位及び／又は式5で示されるシロキサン単位をこれらの合計量として0.5～15モル%、また式3で示されるシロキサン単位及び／又は式6で示されるシロキサン単位をこれらの合計量として0.5～5モル%、更に式3のY¹で示されるビニル共重合体ブロック及び／又は式6のY²で示されるビニル共重合体ブロックをこれらの合計量として25～75重量%の割合でそれぞれ有するポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンから成ることを特徴とする塗布用組成物。

第1群：下記の式1で示されるシロキサン単位、式2で示されるシロキサン単位及び式3で示されるシロキサン単位

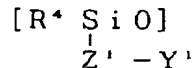
【式1】



【式2】

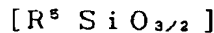


【式3】

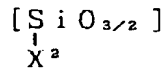


第2群：下記の式4で示されるシロキサン単位、式5で示されるシロキサン単位、式6で示されるシロキサン単位及び式7で示されるシロキサン単位

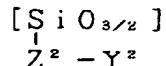
【式4】



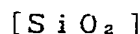
【式5】



【式6】



【式7】



【式1～式6において、

R¹, R², R³, R⁴, R⁵：ケイ素原子に直結した炭素原子を有する、ラジカル重合性を有しない炭化水素基

X¹, X²：ケイ素原子に直結した炭素原子を有してお

り、エポキシ基を有する有機基で置換された、ラジカル

2

重合性を有しない炭化水素基

Y¹, Y²：グリシジル（メタ）アクリレート／炭素数1～4のアルキル（メタ）アクリレート＝1／99～99／1（重量比）の割合でグラフト共重合したビニル共重合体ブロック

Z¹, Z²：ビニル共重合体ブロックY¹又はY²とケイ素原子とを連結する2価の有機基】

【請求項2】 式3のY¹及び式6のY²がグリシジル（メタ）アクリレート／炭素数1～4のアルキル（メタ）アクリレート＝1／99～50／50（重量比）の割合でラジカル重合したビニル共重合体ブロックである請求項1記載の塗布用組成物。

【請求項3】 水性エマルジョン中のポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体が0.01～0.5μmの平均粒子径を有するものである請求項1又は2記載の塗布用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は磁気記録媒体、製版材料、印刷材料、写真フィルム材料等として用いるプラスチックや高分子系複合材料等の担体素材の表面に塗布して、該表面に優れた平滑性を付与し、同時に該担体素材に印刷や接着等の二次加工を施す場合には該表面に印刷インクや接着剤等を十分に密着させる水性エマルジョン型の塗布用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、担体素材の表面に塗布して該表面に平滑性を付与する塗布用組成物として、ポリシロキサンプロックとポリビニルブロックとを有するポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンが提案されている（特開平5-209149、特開平5-131537、英国特許公告1149935）。これらの従来提案では、ポリシロキサンプロックとして架橋度の高いポリシロキサンプロック又は架橋度の極めて低いポリシロキサンプロックを有し、またポリビニルブロックとしてポリスチレンブロック、ポリアルキル（メタ）アクリレートブロック又はスチレンとアルキル（メタ）アクリレートとの共重合体ブロックを有するポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体が開示されている。

【0003】ところが、架橋度の高いポリシロキサンプロックを有する従来の塗布用組成物には、担体素材の表面に対する塗布性（塗膜形成性）及び形成塗膜の密着性が共に不充分という欠点があり、また架橋度の極めて低いポリシロキサンプロックを有する従来の塗布用組成物には、担体素材の表面に対する塗布性及び形成塗膜の密着性が良く、該表面に相応の平滑性を付与できるものの、該表面に印刷や接着等の二次加工を施す場合に印刷インクや接着剤等の密着性が不充分という欠点がある。

【0004】

50

3

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来の塗布用組成物では、担体素材の表面に塗布性、密着性及び平滑性に優れた塗膜を形成し、同時に印刷インクや接着剤等の密着性にも優れた塗膜を形成することができない点である。

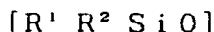
【0005】

【課題を解決するための手段】しかして本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意研究した結果、a) エポキシ基を有する有機基で置換された炭化水素基を有するシロキサン単位及びb) グリシジル(メタ) アクリレートと炭素数1~4のアルキル(メタ) アクリレートとを所定割合でグラフト共重合したビニル共重合体ブロックを有するシロキサン単位を、それぞれ所定割合で有する特定構造のポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンが正しく好適であることを見出した。

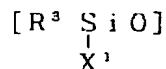
【0006】すなわち本発明は、下記の第1群から選ばれる1種又は2種以上の線状シロキサン単位と下記の第2群から選ばれる1種又は2種以上の架橋シロキサン単位とを主構成単位としており、該線状シロキサン単位／該架橋シロキサン単位=99/1~90/10(モル比)の割合で有して、且つ全シロキサン単位中、式2で示されるシロキサン単位及び／又は式5で示されるシロキサン単位をこれらの合計量として0.5~15モル%、また式3で示されるシロキサン単位及び／又は式6で示されるシロキサン単位をこれらの合計量として0.5~5モル%、更に式3のY¹で示されるビニル共重合体ブロック及び／又は式6のY²で示されるビニル共重合体ブロックをこれらの合計量として25~75重量%の割合でそれぞれ有するポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンから成ることを特徴とする塗布用組成物に係る。

【0007】第1群：下記の式1で示されるシロキサン単位、式2で示されるシロキサン単位及び式3で示されるシロキサン単位

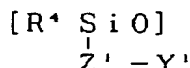
【式1】



【式2】

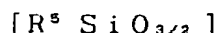


【式3】



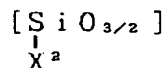
【0008】第2群：下記の式4で示されるシロキサン単位、式5で示されるシロキサン単位、式6で示されるシロキサン単位及び式7で示されるシロキサン単位

【式4】

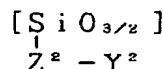


4

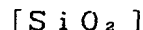
【式5】



【式6】



【式7】



【0009】式1~式6において、R¹, R², R³, R⁴, R⁵：ケイ素原子に直結した炭素原子を有する、ラジカル重合性を有しない炭化水素基

X¹, X²：ケイ素原子に直結した炭素原子を有しており、エポキシ基を有する有機基で置換された、ラジカル重合性を有しない炭化水素基

Y¹, Y²：グリシジル(メタ) アクリレート／炭素数1~4のアルキル(メタ) アクリレート=1/99~99/1(重量比)の割合でグラフト共重合したビニル共重合体ブロック

Z¹, Z²：ビニル共重合体ブロックY¹又はY²とケイ素原子とを連結する2価の有機基

【0010】本発明のポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体は前記した第1群から選ばれる1種又は2種以上の線状シロキサン単位と前記した第2群から選ばれる1種又は2種以上の架橋シロキサン単位とを主構成単位とするものである。式1~式4で示されるシロキサン単位において、R¹~R⁵はケイ素原子に直結した炭素原子を有する、ラジカル重合性を有しない炭化水素基である。かかる炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基、更にはフェニル基等が挙げられるが、メチル基が好ましい。したがって、式1で示されるシロキサン単位としては、ジメチルシロキサン単位、ジエチルシロキサン単位、ジブチルシロキサン単位、メチル・フェニルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位等が挙げられるが、ジメチルシロキサン単位が好ましく、また式4で示されるシロキサン単位としては、メチルシロキサン単位、エチルシロキサン単位、ブチルシロキサン単位、フェニルシロキサン単位等が挙げられるが、メチルシロキサン単位が好ましい。

【0011】式2又は式5で示されるシロキサン単位において、X¹, X²はケイ素原子に直結した炭素原子を有しており、エポキシ基を有する有機基で置換された、ラジカル重合性を有しない炭化水素基である。かかる炭化水素基としては、1) 2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基等のグリシドキシアルキル基、2) 2-(グリシジロキシカルボニル)エチル基、2-(グリシジロキシカルボニル)プロピル基等の2-(グリシジロキシカルボニル)アルキル基、3) 2-

50

(3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロピル基等の 2- (エポキシシクロヘキシル) アルキル基等が挙げられるが、2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基が好ましい。したがって、式 2 で示されるシロキサン単位としては、3-グリシドキシプロピル・メチルシロキサン単位、2-グリシドキシエチル・メチルシロキサン単位が好ましく、また式 5 で示されるシロキサン単位としては、3-グリシドキシプロピルシロキサン単位、2-グリシドキシエチルシロキサン単位が好ましい。

【0012】本発明のポリシロキサン-ポリビニルブロック共重合体は、これを構成する全シロキサン単位中、式 2 で示されるシロキサン単位を 0~15 モル% の割合で有しており、また式 5 で示されるシロキサン単位を 0~10 モル% の割合で有して、これらをその合計量として 0.5~15 モル% の割合で有するものであるが、1~10 モル% の割合で有するものが好ましい。

【0013】式 3 又は式 6 で示されるシロキサン単位において、 Y^1 及び Y^2 はビニル共重合体ブロックであり、これらは 2 価の有機基を介してケイ素原子に結合している。かかるビニル共重合体ブロックはグリシジル (メタ) アクリレートと炭素数 1~4 のアルキル (メタ) アクリレートとのグラフト共重合によって得られる。この場合、(メタ) アクリレートはアクリレート又はメタアクリレートを意味し、炭素数 1~4 のアルキル (メタ) アクリレートとしては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。グリシジル (メタ) アクリレートとアルキル (メタ) アクリレートとのグラフト共重合比率はグリシジル (メタ) アクリレート/アルキル (メタ) アクリレート = 1/99~99/1 (重量比) とするが、1/99~50/50 (重量比) とするのが好ましく、2/98~20/80 (重量比) とするのが更に好ましい。

【0014】式 3 又は式 6 で示されるシロキサン単位において、 Z^1 及び Z^2 はビニル共重合体ブロックとケイ素原子とを連結する 2 価の有機基である。かかる 2 価の有機基としては、1) エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数 2~4 のアルキレン基、2) 3-オキソ-4-オキサー-1, 7-ヘプタンジイル基、2-メチル-3-オキソ-4-オキサー-1, 7-ヘプタンジイル基等が挙げられるが、エチレン基、2-メチル-3-オキソ-4-オキサー-1, 7-ヘプタンジイル基が好ましい。

【0015】式 3 又は式 6 で示されるシロキサン単位は、ラジカル重合性を有する α , β -エチレン性不飽和炭化水素基がケイ素原子に直結したシロキサン単位又は該 α , β -エチレン性不飽和炭化水素基を有する有機基で置換された炭化水素基がケイ素原子に直結したシロキサン単位 (以下、これを不飽和炭化水素基を有するシロ

キサン単位という) に対して、前記したようなビニル単量体をグラフト共重合することによって得られる。かかる不飽和炭化水素基を有するシロキサン単位としては、ビニル・メチルシロキサン単位、アリル・メチルシロキサン単位、(メタ) アクリロイルオキシプロピル・メチルシロキサン単位、(メタ) アクリロイルオキシエチル・メチルシロキサン単位、ビニルシロキサン単位、アリルシロキサン単位、(メタ) アクリロイルオキシプロピルシロキサン単位、(メタ) アクリロイルオキシエチルシロキサン単位等が挙げられる。

【0016】本発明のポリシロキサン-ポリビニルブロック共重合体は、これを構成する全シロキサン単位中、式 3 で示されるシロキサン単位を 0~5 モル% の割合で有しており、また式 6 で示されるシロキサン単位を 0~5 モル% の割合で有して、これらをその合計量として 0.5~5 モル% の割合で有するものであるが、1~3 モル% の割合で有するものが好ましい。

【0017】式 7 で示されるシロキサン単位はケイ素原子に直結した有機基を有しないシロキサン単位である。

【0018】式 1~式 3 で示されるシロキサン単位は第 1 群に属する線状シロキサン単位であり、また式 4~式 7 で示されるシロキサン単位は第 2 群に属する架橋シロキサン単位である。本発明のポリシロキサン-ポリビニルブロック共重合体は、第 1 群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の線状シロキサン単位と第 2 群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の架橋シロキサン単位とを主構成単位としており、該線状シロキサン単位/該架橋シロキサン単位 = 99/1~90/10 (モル比) の割合で有するものである。架橋シロキサン単位の割合が上記の範囲を超えると、ポリシロキサンプロックの架橋度が高くなり過ぎて、そのようなポリシロキサン-ポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンを担体素材の表面に塗布した場合、該表面への形成塗膜が硬くなり過ぎ、擦過や曲げ等の物理的な力によって塗膜が容易に破壊され、剥離し易くなる。逆に線状シロキサン単位の割合が上記の範囲を超えると、ポリシロキサンプロックの架橋度が低くなり過ぎて、そのようなポリシロキサン-ポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンを担体素材の表面に塗布した場合、該表面への塗膜形成は相応に良いが、更に該表面に印刷や接着等の二次加工を施す場合に印刷インクや接着剤等の密着性が悪くなる。

【0019】本発明におけるポリシロキサン-ポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンの製造方法としては、公知の方法、例えば特開平 5-209149 号に開示された方法が適用できる。この方法では、先ず加水分解によってシラノールを形成し得る化合物 (以下、シラノール形成性化合物という) を水系媒体中で酸又はアルカリ等の加水分解触媒存在下に加水分解してシラノール化合物を生成させる。次いでシラノール化合物を無機酸又は有機酸等の縮重合触媒の存在下に縮重合してポリ

シロキサンの水性エマルジョンを生成させる。該水性エマルジョンの平均粒子径をより小さくしてより安定な水性エマルジョンを生成させるために、シラノール形成性化合物の加水分解反応系やシラノール化合物の縮重合反応系に適宜界面活性剤を用いることができる。最後にポリシロキサンの水性エマルジョンにビニル単量体及びラジカル重合触媒を加えてグラフト共重合を行ない、ポリシロキサンにビニル共重合体ブロックを導入する。かくして所望するポリシロキサン-ポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンを得る。

【0020】上記の製造方法において、シラノール形成性化合物としては、各種のアルコキシシラン、クロロシラン、ハイドロジェンシラン、アシロキシシラン、シクロシロキサン等が挙げられる。この場合、加水分解によってシランジオールが形成されるようなシラノール形成性化合物から式1～式3で示されるシロキサン単位を有するポリシロキサンが得られる。また加水分解によってシラントリオールが形成されるようなシラノール形成性化合物から式4～式6で示されるシロキサン単位を有するポリシロキサンが得られる。更に加水分解によってシランテトラオールが形成されるようなシラノール形成性化合物より式7で示されるシロキサン単位を有するポリシロキサンが得られる。

【0021】式1で示されるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性化合物としては、1) ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン等のジアルキルジアルコキシシラン、2) フェニル・メチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のフェニル基を有するジアルコキシシラン、3) オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン等のシクロシロキサン等が挙げられる。

【0022】式2で示されるシロキサン単位は、前記したように、ケイ素原子に直結した炭素原子を有しており、エポキシ基を有する有機基で置換された、ラジカル重合性を有しない炭化水素基を有するシロキサン単位である。かかるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性化合物としては、1) γ -グリシドキシプロピル・メチル・ジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチル・メチル・ジメトキシシラン等のグリシドキシアルキル・メチル・ジアルコキシシラン、2) β -(グリシドキシカルボニル)エチル・メチル・ジメトキシシラン、 β -(グリシドキシカルボニル)プロピル・メチル・ジメトキシシラン等のグリシドキシカルボニルアルキル・アルキル・ジアルコキシシラン、3) 2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル・メチル・ジメトキシシラン、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピル・メチル・ジメトキシシラン等の(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アルキル・アルキル・ジアルコキシシラン等が挙げられるが、グリシドキシアルキル・メチル・ジアルコキシシランが好ましい。

【0023】式3で示されるシロキサン単位は、前記したように、ビニル共重合体ブロックが2価の有機基によってケイ素原子に連結されたものである。このようなシロキサン単位はいずれも α 、 β -エチレン性不飽和炭化水素基を有するシロキサン単位にビニル単量体をラジカル開始剤存在下にグラフト共重合して得られる。かかる α 、 β -エチレン性不飽和炭化水素基を有するシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性化合物としては、1) β -(メタ)アクリロイルオキシエチル・メチル・ジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピル・メチル・ジメトキシシラン等の(メタ)アクリロイルオキシアルキル・アルキル・ジアルコキシシラン、2) ビニル・メチル・ジメトキシシラン、アリル・メチル・ジメトキシシラン等の α 、 β -アルケニル・アルキル・ジアルコキシシラン等が挙げられる。

【0024】式4で示されるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性化合物としては、1) メチル・トリメトキシシラン、エチル・トリメトキシシラン等のアルキル・トリアルコキシシラン、2) フェニル・トリメトキシシラン、フェニル・トリクロロシラン等のフェニルシラン等が挙げられる。

【0025】式5で示されるシロキサン単位は前記した式2で示されるシロキサン単位の場合と同様の炭化水素基を有するシロキサン単位である。かかるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性化合物としては、1) γ -グリシドキシプロピル・トリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチル・トリメトキシシラン等のグリシドキシアルキル・トリアルコキシシラン、2) β -(グリシドキシカルボニル)エチル・トリメトキシシラン、 β -(グリシドキシカルボニル)プロピル・トリメトキシシラン等の β -グリシドキシカルボニルアルキル・トリアルコキシシラン、3) 2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル・トリメトキシシラン、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピル・トリメトキシシラン等の(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アルキル・トリアルコキシシラン等が挙げられるが、グリシドキシアルキル・トリアルコキシシランが好ましい。

【0026】式6で示されるシロキサン単位は前記した式3で示されるシロキサン単位の場合と同様の α 、 β -エチレン性不飽和炭化水素基を有するシロキサン単位にビニル単量体をラジカル開始剤存在下にグラフト共重合して得られる。かかる α 、 β -エチレン性不飽和炭化水素基を有するシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性化合物としては、1) (メタ)アクリロイルオキシエチル・トリメトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシプロピル・トリメトキシシラン等の(メタ)アクリロイルオキシアルキル・トリアルコキシシラン、2) ビニル・トリメトキシシラン、アリル・トリメトキシシラン等の α 、 β -アルケニル・トリアルコキシ

シラン等が挙げられる。

【0027】式7で示されるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性化合物としては、1) テトラエチルシリケート、テトラメチルシリケート等のテトラアルキルシリケート、2) ジクロルジハイドロジェンシラン、テトラクロルシラン等のシラン化合物等が挙げられる。

【0028】本発明では、シラノール化合物の縮重合度を調整し、また末端基を導入する目的で、加水分解によってシランモノオールが形成されるようなシラノール形成性化合物を適宜用いることができる。かかるシラノール形成性化合物としては、1) トリメチル・メトキシシラン、トリエチル・メトキシシラン、トリメチル・ハイドロジェンシラン等のシラン化合物、2) ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン等のヘキサアルキルジシロキサン等が挙げられる。本発明はかかるシラノール形成性化合物の使用割合を特に制限するものではないが、通常全シラノール形成性化合物に対して4モル%以下の範囲で用いる。

【0029】本発明におけるポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンを調製するには、前述したように、シラノール形成性化合物を水系媒体中で加水分解し、生成したシラノール化合物を縮重合してポリシロキサンの水性エマルジョンを得るが、ここで用いる水系媒体は、水を30重量%以上、好ましくは90重量%以上含有する均一溶媒である。水以外に併用できる溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン等の水溶性溶媒が挙げられる。

【0030】調製したポリシロキサン中に含まれる α 、 β -エチレン性不飽和炭化水素基を介して、ビニル単量体をグラフト共重合することによりポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンが得られる。

【0031】かくして得られたポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体において、グラフト共重合したビニル共重合体ブロックの割合は、25~75重量%とするが、35~65重量%とするのが好ましい。ビニル共重合体ブロックの割合が上記した範囲よりも多いと平滑性が低下し、逆に少ないと担体素材への塗膜の密着性が劣るようになる。

【0032】ポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンを担体素材の表面に塗布してその塗膜を形成し、更に該塗膜の上に印刷や接着等の二次加工を施す場合、ポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体におけるビニル共重合体ブロックの内容が該塗膜に対する印刷インクや接着剤等の密着性に大きく関与する。塗膜に対する印刷インクや接着剤等の密着性をより良くするためには、ビニル共重合体ブロックを構成するビニル単量体の割合を前記したようにグリシジル(メ

タ) アクリレート/アルキル(メタ) アクリレート=1/99~50/50(重量比)とするのが好ましく、2/98~20/80(重量比)とするのが更に好ましいのである。

【0033】またポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンを担体素材の表面へ塗布するに際してその塗布性や形成塗膜の密着性をより良くするためには、該水性エマルジョン中のポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体が0.01~0.5 μ mの平均粒子径を有するものが好ましく、0.02~0.3 μ mの平均粒子径を有するものが更に好ましい。このように平均粒子径を小さくするために、ポリシロキサンを構成するシロキサン単位として、式2で示されるシロキサン単位及び/又は式5で示されるシロキサン単位を全シロキサン単位中に0.5~15モル%含ませるのである。

【0034】本発明では、水性エマルジョンに含まれるポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の濃度は特に限定されないが、5~50重量%のものが製造上及び安定性の上から有利である。かかる水性エマルジョンを塗布用組成物として具体的に使用するに際しては、該水性エマルジョンを適宜の濃度となるように水で希釈し、ローラータッチ法、スプレー法等の公知の方法によって各種のフィルムやシート等の担体素材に塗布する。

【0035】本発明の塗布用組成物を適用する担体素材としてはポリエステル、ナイロン及びポリプロピレンから選ばれる熱可塑性樹脂のフィルム又はシートが好ましく、ポリエステルのフィルム又はシートが特に好ましい。この場合、ポリエステルのフィルム又はシートに、平滑性、撥水撥油性、密着防止性、離型性、耐汚染性等の表面特性をより高度に付与できる。本発明の塗布用組成物を上記のような熱可塑性樹脂のフィルム又はシートに塗布するに際しては、該塗布用組成物である水性エマルジョンをこれに含まれるポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の濃度が0.1~10重量%、好ましくは1~5重量%となるように水で希釈した後、ローラータッチ法、スプレー法等の公知の方法によって塗布する。塗布する工程は、熱可塑性樹脂のフィルム又はシートの製造工程において、これらの溶融押出し直後における延伸配向前の工程、一軸延伸配向後における二軸延伸配向前の工程、又は二軸延伸配向後の工程のいずれでもよいが、一軸延伸配向後における二軸延伸配向前の工程が好ましく、いずれの工程で塗布する場合でも通常は、ポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体として製品である熱可塑性樹脂のフィルム又はシート1m²当たり0.01~0.2gとなるように塗布する。

【0036】以下、本発明の構成及び効果をより具体的にするため実施例を挙げるが、本発明が該実施例に限定されるというものではない。尚、各実施例において、別に記載しない限り、部は重量部、%は重量%である。

【0037】

【実施例】

試験区分1（塗布用組成物としての水性エマルジョンの調製）

・実施例1

オクタメチルシクロテトラシロキサン97.7g（0.33モル）、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン4.7g（0.02モル）及び γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5.0g（0.02モル）を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸1.0gを溶解したイオン交換水300gに加え、ホモキサナーで分散した後、更にホモジナイザーで均一乳化して、シラノール化合物の水性エマルジョンを得た。次にフラスコにドデシルベンゼンスルホン酸10.0g、イオン交換水217gを仕込み、よく溶解した後、温度を80～85℃に昇温し、これに上記シラノール化合物の水性エマルジョンを2時間かけて滴下した。滴下終了後、85℃で1時間熟成した。熟成終了後、室温まで冷却し、炭酸ナトリウムで中和して、縮重合を完結し、ポリシロキサン

の水性エマルジョンを得た。最後に上記ポリシロキサンの水性エマルジョンにイオン交換水483g、過硫酸カリウム1.5gを溶解し、これをフラスコに移して、フラスコ内に窒素を流しながら70℃まで加温し、エチルアクリレート／メチルメタクリレート／グリシジルメタクリレート＝48／48／4（重量比）から成るビニル単量体混合物100gをゆっくり滴下した。滴下終了後、3時間熟成して、ポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンを得た。該水性エマルジョン中のポリシロキサンーポリビニルブロック共

重合体の平均粒子径は0.10 μ m、該水性エマルジョンの固形分濃度は18.0%、該水性エマルジョン中のポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の濃度は16.3%であった。ここで得られたポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体は、第1群に属する線状シロキサン単位／第2群に属する架橋シロキサン単位＝97／3（モル%）のもので、ビニル共重合体ブロックの含有量が50重量%のものであった。

【0038】・実施例2～5及び比較例1, 2, 5～9 表1又は表2に示したシラノール形成性化合物及びビニル単量体を用い、実施例1の場合と同様にしてポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンを得た。

【0039】・比較例3, 4

表2に示したシラノール形成性化合物を用い、実施例1の場合と同様にしてポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体の水性エマルジョンを得た。

【0040】各例の水性エマルジョンの調製に用いたシラノール形成性化合物及びビニル単量体の種類及び使用量を表1又は表2に示した。また該水性エマルジョンに含まれるポリシロキサンーポリビニルブロック共重合体又はポリシロキサンの内容及びその平均粒子径を表3及び表4にまとめて示した。尚、平均粒子径は次のようにして測定したものである。

【0041】平均粒子径：各例で調製した水性エマルジョンを、動的光散乱法により、電気泳動光散乱光度計（ELS-800、大塚電子社製）を用いて測定した。

【0042】

【表1】

区 分	シランジオール 形成性化合物		シラントリノ テトラオール 形成性化合物		シランモノオール 形成性化合物		ビニル単量体	
	種類	使用量	種類	使用量	種類	使用量	種類	使用量
実施例 1	a-1	97.7(0.33)	e-1	4.7(0.02)			EA	48
			f-1	5.0(0.02)			NMA	48
							GMA	4
実施例 2	a-1	97.7(0.33)	e-1	4.7(0.02)			BuMA	90
			f-1	5.0(0.02)			GMA	10
実施例 3	a-1	100.7(0.34)	d-1	14.1(0.06)	b-1	1.6(0.015)	EA	29
	b-1	15.5(0.075)	f-1	3.3(0.015)			NMA	29
							GMA	7
実施例 4	a-1	109.5(0.37)	d-1	10.6(0.045)			EA	205
	c-1	4.0(0.03)	e-1	17.6(0.075)			GA	36
			f-1	3.3(0.015)				
実施例 5	a-1	82.9(0.28)	e-1	4.7(0.067)			EA	48
			f-1	4.5(0.018)			NMA	48
			g-1	5.0(0.024)			GMA	4

【0043】

50 【表2】

区 分	シランジオール 形成性化合物		シラントリオール 形成性化合物		ビニル単量体	
	種 類	使用量	種 類	使用量	種 類	使用量
比較例 1	a-1	88.8(0.30)	e-1	4.5(0.019)	EA	432
			f-1	9.4(0.038)	MMA	432
					GMA	36
比較例 2	a-1	94.7(0.32)	e-1	4.7(0.02)	EA	12
			f-1	1.7(0.007)	MMA	12
					GMA	1
比較例 3	a-1	97.7(0.33)	d-1	5.6(0.041)	—	0
比較例 4	a-1	97.7(0.33)	e-1	4.7(0.02)	—	0
比較例 5	a-1	97.7(0.33)	f-1	5.0(0.02)	EA	48
					MMA	48
					GMA	4
比較例 6	a-1	94.7(0.32)	e-1	4.7(0.02)	ST	96
			f-1	1.7(0.007)		
比較例 7	a-1	97.7(0.33)	f-1	3.2(0.013)	ST	43
比較例 8	a-1	97.7(0.33)	e-1	4.7(0.02)	EA	50
			f-1	5.0(0.02)	MMA	50
比較例 9	a-1	97.7(0.33)	e-1	4.7(0.02)	MMA	100
			f-1	5.0(0.02)		

【0044】表1及び表2において、

使用量：グラム、かっこ内はモル

a-1～g-1の頭記号a～gはそれぞれ式1～式7で示されるシロキサン単位を形成することとなるシラノール形成性化合物であることを示す

a-1：オクタメチルシクロテトラシロキサン

b-1：グリシドキシエチル・メチル・ジメトキシシラン 30

c-1：ビニル・メチル・ジメトキシシラン

d-1：メチル・トリメトキシシラン

e-1：γ-グリシドキシプロピル・トリメトキシシラン

f-1：γ-メタクリロキシプロピル・トリメトキシシラン

g-1：テトラエチルシリケート

h-1：トリメチル・メトキシシラン

【0045】

【表3】

区 分	第1群に属する 線状シロキサン単位					第2群に属する 架橋シロキサン単位								
	式1相当		式2相当		式3相当		式4相当		式5相当		式6相当		式7相当	
	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%	種類	モル%
実施例1A-1	97								E-1	1.5	F-1	1.5		
実施例2A-1	97								E-1	1.5	F-2	1.5		
実施例3A-1	90	B-1	5			D-1	4				F-3	1		
実施例4A-1	90			C-1	2	D-1	3	E-1	5	F-4	1			
実施例5A-1	91							E-1	5.5	F-1	1.5	G-1	2	
比較例1A-1	95.5							E-1	1.5	F-1	3			
比較例2A-1	98							E-1	1.5	F-1	0.5			
比較例3A-1	97					D-1	3							
比較例4A-1	98.5							E-1	1.5					
比較例5A-1	98.5									F-1	1.5			
比較例6A-1	98							E-1	1.5	F-5	0.5			
比較例7A-1	99									F-5	1			
比較例8A-1	97							E-1	1.5	F-6	1.5			
比較例9A-1	97							E-1	1.5	F-7	1.5			

20

【0046】

【表4】

区 分	第1群/第2群 (モル比)	ビニル共重合体 ブロックの割合 (%)	平均粒子径 (μm)
実施例1	97/3	50	0.10
実施例2	97/3	50	0.12
実施例3	95/5	35	0.07
実施例4	92/8	65	0.06
実施例5	91/9	50	0.05
比較例1	95.5/4.5	90	0.60
比較例2	98/2	15	0.20
比較例3	97/3	0	2.20
比較例4	98.5/1.5	0	0.27
比較例5	98.5/1.5	50	1.10
比較例6	98/2	49	1.30
比較例7	99/1	30	2.70
比較例8	97/3	50	0.35
比較例9	97/3	50	0.40

40

【0047】表3及び表4において、

A-1～F-1の頭記号A～Fはそれぞれ式1～式7で示されるシロキサン単位であることを示す

A-1：ジメチルシロキサン単位

B-1： β -グリシドキシエチル・メチルシロキサン単位

C-1：ビニルシロキサン単位にグリシジルメタクリレート/メチルメタクリレート/エチルアクリレート=4/48/48（重量比）がグラフト共重合したシロキサン単位

D-1：メチルシロキサン単位

E-1： γ -グリシドキシプロピルシロキサン単位F-1： γ -メタクリロキシプロピルシロキサン単位にグリシジルメタクリレート/メチルメタクリレート/エチルアクリレート=4/48/48（重量比）がグラフト共重合したシロキサン単位F-2： γ -メタクリロキシプロピルシロキサン単位にグリシジルメタクリレート/ブチルアクリレート=10/90（重量比）がグラフト共重合したシロキサン単位

F-3：メタクリロキシプロピルシロキサン単位にグリ

50

シジルメタクリレート／メチルメタクリレート／エチル
 アクリレート＝7／29／29（重量比）がグラフト共
 重合したシロキサン単位

F-4：メタクリロキシプロピルシロキサン単位にグリ
 シジルメタクリレート／エチルアクリレート＝36／2
 05（重量比）がグラフト共重合したシロキサン単位

F-5：γ-メタクリロキシプロピルシロキサン単位に
 スチレンがグラフト共重合したシロキサン単位

F-6：γ-メタクリロキシプロピルシロキサン単位に
 エチルアクリレート／メチルメタクリレート＝50／5
 0（重量比）がグラフト共重合したシロキサン単位

F-7：γ-メタクリロキシプロピルシロキサン単位に
 メチルメタクリレートがグラフト共重合したシロキサン
 単位

G-1：SiO₂単位

【0048】試験区分2（塗布用組成物としての水性エ
 マルジョンの評価）

25℃のオルソクロロフェノール中で測定した極限粘度
 が0.62の、無機質フィラーをまったく含まないポリ
 エチレンテレフタレート、エクストルーダーで口金から
 押出し、これを40℃に冷却したドラム上で静電印加
 を行ないながら厚さ152μmの押出しフィルムとし、
 続いて93℃に加熱した金属ロール上で長手方向へ3.
 6倍に延伸して、一軸延伸フィルムを得た。次に上記一
 軸延伸フィルムがテンターに至る直前の位置で、該一軸
 延伸フィルムの片面上に、試験区分1で調製した水性エ
 マルジョンを3本ロールから成るコーターヘッドから均
 一塗布した。この際の塗布量は上記一軸延伸フィルム1
 m²当たり固形分として約2.3gとした（該塗布量
 は、下記二軸延伸フィルムでは1m²当たり固形分とし
 て約0.0129gに相当する）。最後に片面塗布した
 一軸延伸フィルムをテンター内に導き、101℃で横方
 向へ3.5倍に延伸し、更に225℃で6.3秒間熱固
 定して、二軸延伸フィルムを得た（片面塗布後のフィル
 ムが加熱を受けた時間は合計で11秒間である）。該二
 軸延伸フィルムは9.8kgのテンションでしわが発生す
 ることなく巻き取ることができた。また該二軸延伸フィ
 ルムを1/2インチ幅にマイクロスリットし、500mg
 巻きのテープ52本を製造したが、この間、そのマイク
 ロスリット化は何の問題もなく良好に行なうことがで
 きた。試験区分1で調製した水性エマルジョンの二軸延
 伸フィルムに対する塗布性、塗膜の密着性、平滑性、塗
 膜に対する印刷インク等の密着性を表5にまとめて示し
 た。これらは次のように測定又は評価したものである。

【0049】塗布性：一軸延伸フィルムの片面上に水性
 エマルジョンを塗布したときの該水性エマルジョンの濡
 れ状態及び二軸延伸フィルムに形成されている塗膜の均
 一性を肉眼観察し、下記の基準で評価した。

○：斑がまったく認められない

△：わずかに斑が認められる

×：著しく斑が認められる

【0050】塗膜密着性：塗膜に幅18mmのニチバン社
 製セロハンテープを5cmの長さに貼り、この上に3kgの
 手動式荷重ロールで一定の荷重を与えた後、フィルムを
 固定してセロハンテープを90°剥離する方法により下
 記の基準で評価した。

○：塗膜がセロハンテープ側に10%未満剥離する

△：塗膜がセロハンテープ側に10～50%剥離する

×：塗膜がセロハンテープ側に50%以上剥離する

【0051】平滑性：二軸延伸フィルムを23℃×65
 %RHの雰囲気中で調湿し、同条件下で梨地表面のステン
 レス板に対する摩擦係数（μ_d）を摩擦係数測定機（東
 洋精機社製のTR型、荷重200g、速度300mm／
 分）で測定して、平滑性の指標とした。

【0052】塗膜に対する密着性：

a. 感熱転写材の感熱インクの密着性

塗膜に熱溶融性転写インク（カーボンブラック20重量
 部＋パラフィンワックス40重量部＋カルナバワックス
 30重量部＋エチレン酢酸ビニル共重合樹脂10重量
 部）を2g／mm²の塗布量でホットメルトコートし、感
 熱転写材を得た。得られた感熱転写材を手揉みしてイン
 ク層の剥離の有無を肉眼観察し、下記の基準で評価し
 た。

○：剥離しない

△：50%未満の部分が剥離する

×：50%以上の部分が剥離する

【0053】b. ゼラチン塗料の密着性

塗膜に以下のようなゼラチン塗料（写真用ゼラチン10
 重量部＋サボニン1重量部＋蒸留水539重量部）を2
 g／mm²の塗布量でコートした。得られたフィルムを手
 揉みして塗料の剥離の有無を肉眼観察し、下記の基準で
 評価した。

○：剥離しない

△：50%未満の部分が剥離する

×：50%以上の部分が剥離する

【0054】

【表5】

	塗布性	塗膜 密着性	平滑性 (摩擦係数 μd)	塗膜に対する密着性	
				感熱インク	ゼラチン塗料
実施例1	○	○	0.08	○	○
実施例2	○	○	0.10	○	○
実施例3	○	○	0.08	○	○
実施例4	○	○	0.12	○	○
実施例5	○	○	0.08	○	○
比較例1	△	△	0.45	○	○
比較例2	○	×	0.25	△	×
比較例3	×	×	0.23	×	×
比較例4	○	×	0.19	×	×
比較例5	×	△	0.40	○	○
比較例6	△	△	0.35	×	×
比較例7	×	×	0.35	×	×
比較例8	○	○	0.13	×	×
比較例9	○	○	0.15	×	×

【0055】

【発明の効果】既に明らかなように、以上説明した本発明には、担体素材の表面に塗布性、密着性及び平滑性に

優れた塗膜を形成でき、しかも印刷インクや接着剤等の密着性にも優れた塗膜を形成できるという効果がある。